

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Minoru KASE, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: A METHOD FOR PRODUCING A FATTY ACID

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number _____, filed _____, is claimed pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §120**.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §119(e)**:
Application No. _____ **Date Filed** _____
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §119**, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2002-205200	July 15, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. _____ filed _____
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number _____
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. _____ filed _____; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Wmm

Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124



22850

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 7月15日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-205200

[ST.10/C]:

[JP2002-205200]

出 願 人

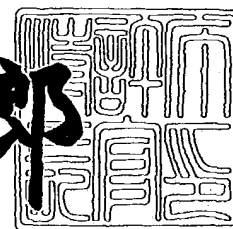
Applicant(s):

花王株式会社

2003年 6月 2日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



【書類名】 特許願

【整理番号】 P03291407

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C11C 1/08
C07C 67/52
C07C 69/30
C11C 3/08

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県鹿島郡神栖町東深芝 2 0 花王株式会社研究所内

【氏名】 加瀬 実

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県鹿島郡神栖町東深芝 2 0 花王株式会社研究所内

【氏名】 柴田 啓二

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県鹿島郡神栖町東深芝 2 0 花王株式会社研究所内

【氏名】 丸山 栄造

【特許出願人】

【識別番号】 000000918

【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】

【識別番号】 110000084

【氏名又は名称】 特許業務法人アルガ特許事務所

【代表者】 有賀 三幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 164232

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 脂肪酸類の製造法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 原料脂肪酸類にポリグリセリン脂肪酸エステルを添加混合し、冷却することにより結晶を析出させて、飽和脂肪酸類と不飽和脂肪酸類を分別する方法であって、冷却操作を、過飽和率が60%以上では冷却速度を4℃/h以下で行い、当該冷却速度を冷却の途中で変化させて行う飽和脂肪酸類と不飽和脂肪酸類の製造法。

【請求項2】 冷却速度は、過飽和率が60%以上になった時点で、それ以前と比べて低下させるものである請求項1記載の製造法。

【請求項3】 冷却が、攪拌しながら行うものである請求項1又は2記載の分別製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、脂肪酸混合物から飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸とを自然分別法により効率良く分離する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

脂肪酸類は、モノグリセリド、ジグリセリド等の食品の中間原料や、その他各種の工業製品の添加剤、中間原料として広く利用されている。かかる脂肪酸類は、一般に、菜種油、大豆油等の植物油や牛脂等の動物油を高圧法や酵素分解法により加水分解することにより製造されている。

【0003】

ところが、上記のように動植物油を単に加水分解して製造された脂肪酸類は、そのままの脂肪酸組成では産業上の素原料として必ずしも好適なものではない。すなわち、利用の目的によって、不飽和脂肪酸と飽和脂肪酸に分別することが必要となる。

【0004】

、そこで、所望の脂肪酸を得るために、融点の調整が必要となる。一般に、脂肪酸類の分別には、溶剤分別法、湿潤剤分別法が採用されているが、これらの方法は分離効率（収率）は高いものの、設備投資、溶剤や湿潤剤水溶液の回収等のランニングコストがかかるという問題を有している。これに対し、溶剤を使用しない自然分別法（無溶剤法）は、安価な分別法であり、問題点とされていた濾過速度の低下等についても、ポリグリセリン脂肪酸エステル等の乳化剤を使用することにより解決が図られている（特開平11-106782号）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、ポリグリセリン脂肪酸エステルを用いる自然分別法によっても、冷却の速さ、保持時間等の条件によっては十分に大きな結晶が析出せず濾過効率が低くなることが明らかとなった。

従って、本発明の目的は、冷却条件をコントロールすることによりサイクルタイムの短縮、濾過効率、品質、収率の向上した、ポリグリセリン脂肪酸エステルを用いた脂肪酸類の自然分別法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

そこで、本発明者は、ポリグリセリン脂肪酸エステル添加、溶解後の冷却条件について種々検討したところ、冷却速度を一定条件下とし、かつ冷却途中で冷却速度を変化させると、原料脂肪酸類中の飽和脂肪酸の結晶が大きく成長し、微細結晶の生成を抑制し、濾過効率が顕著に向上することから、飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸が効率良く分別できることを見出した。

【0007】

すなわち、本発明は、原料脂肪酸類にポリグリセリン脂肪酸エステルを添加混合し、冷却することにより結晶を析出させて、飽和脂肪酸類と不飽和脂肪酸類を分別する方法であって、冷却操作を、過飽和率が60%以上では冷却速度を4℃/h以下で行い、当該冷却速度を冷却の途中で変化させて行う飽和脂肪酸類と不飽和脂肪酸類の製造法を提供するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明において、「自然分別法」とは、処理対象の原料脂肪酸類を、分相する量の水を含まず、かつ溶剤を使用せず、必要に応じ攪拌しながら冷却し、析出した固体成分を濾過、遠心分離、沈降分離等することにより固-液分離を行う方法をいう。「脂肪酸組成」、「飽和脂肪酸比率」とは、ガスクロマトグラフィーにより測定した値をいい、「透明融点」とは、基準油脂分析法（2.2.4.1-1996）により測定した値をいう。

【0009】

本発明において、飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸の分別の対象となる原料脂肪酸類は、菜種油、大豆油等の植物油や牛脂等の動物油を、水蒸気分解法による加水分解や、リパーゼを触媒として加水分解等することにより製造される。本発明の方法は、原料脂肪酸類中の脂肪酸の量が50質量%以上、特に85質量%以上であるような場合により有効であり、部分グリセリドが存在していてもよい。また、この原料脂肪酸類としては、脂肪酸組成中のパルミチン酸、ステアリン酸等の飽和脂肪酸（C12～C22）の比率が、5～60質量%、特に8～50質量%のものが好ましい。例えば大豆油、ヒマワリ油等の植物油由来の脂肪酸を用いることができる。

【0010】

本発明で用いられるポリグリセリン脂肪酸エステル由来は限定されず、天然物由来のポリグリセリンと脂肪酸とのエステル化反応により得られたもの、及びグリシドール、エピクロルヒドリン等を重合して得られる合成系ポリグリセリンと脂肪酸とのエステル化反応により得られたもののいずれでもよい。ポリグリセリン脂肪酸エステルにおけるポリグリセリンの平均重合度は、濾過容易な結晶状態を得る点から5以上、特に8～30が好ましい。また、ポリグリセリンと反応させる脂肪酸は、濾過容易な結晶状態を得る点から、炭素数10～22、特に炭素数12～18の飽和又は不飽和の脂肪酸から構成されることが好ましい。当該脂肪酸は、単一脂肪酸で構成されていてもよいが、混合脂肪酸で構成されている場合が特に濾過容易な結晶状態を得る点から好ましい。ポリグリセリンと脂肪酸とのエステル化反応は、これらの混合物に水酸化ナトリウム等のアルカリ触媒を

添加し、窒素等の不活性ガス気流下、200～260℃で直接エステル化させる方法、酵素を使用する方法等のいずれの方法によってもよい。

【0011】

上記ポリグリセリン脂肪酸エステルは、2種以上を併用してもよく、またその添加量は、原料脂肪酸類に対して0.001～5質量%、特に0.05～1質量%程度が好ましい。

【0012】

本発明では、上記の如く、原料脂肪酸類に添加剤としてポリグリセリン脂肪酸エステルを添加混合して、冷却して結晶を析出させ、液体部と結晶部とを分別することにより、効率よく飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸を分別製造する。なお、ここで液体部が不飽和脂肪酸であり、結晶部が飽和脂肪酸である。当該ポリグリセリン脂肪酸エステルは、原料脂肪酸類に完全に溶解できるように、ポリグリセリン脂肪酸エステルの透明融点より高い温度で混合溶解することが好ましい。

【0013】

冷却操作は、過飽和率が60%以上では冷却速度を4℃/h以下に制御し、かつ冷却速度を冷却の途中で変化させることが必要である。過飽和率とは、式(1)で算出した値であり、ある温度(tと略す)での濃度(Cと略す)を、準安定域内で0～100%になるように示した値である。

【0014】

【数1】

$$\text{過飽和率} = \frac{C_{(t)} - C_{s(t)}}{C_{u(t)} - C_{s(t)}} \times 100 \quad (\%) \quad (1)$$

【0015】

溶解度(C_sと略す)、過溶解度(C_uと略す)及び、準安定域の定義は、改訂五版 化学工学便覧(丸善株式会社 発刊)P-434に示す。濃度とは液体部の飽和脂肪酸比率(C₁₂～C₂₂)をいう。ある温度(tと略す)で濃度(Cと略す)が、過溶解度(C_uと略す)と等しい場合過飽和率が100%、溶解度(C_sと略す)と等しい場合過飽和率が0%となる。

【0016】

結晶化を速やかに行わせるためには、速やかに冷却し過飽和率を100%となるように設定すればよいが、冷却が速すぎると結晶成長が十分でないため結晶が微細となり濾過効率が悪化する。一方、過飽和率が0%では、結晶析出がおこらない。本発明では、濾過効率の良い大きな結晶を生成し微細結晶の生成を抑制させる点、及び品質、収率の両者から、冷却操作を過飽和率が60%以上では冷却速度を4℃/h以下に制御することが必要である。また、冷却速度を一定にする場合に比べて、冷却途中から冷却速度を変化させることにより、サイクルタイムの短縮ができ、濾過性の良好な結晶が、効率良く成長し微細結晶の生成を抑制する。平均結晶粒径は、100μm以上、特に200μm以上とすることが好ましい。

【0017】

冷却速度の変化は1回以上、特に2回～4回が好ましい。また、その変化のさせ方は、最初冷却速度を大きくし、過飽和率が60%以上になった時点で冷却速度を低下させ、過飽和率が60%未満になった時点で冷却速度を上げるのが好ましい。より好ましくは、最初冷却速度を5～20℃/hとして、過飽和率が60%以上（より好ましくは70～95%）になった時点で冷却速度を4℃/h以下に低下させ、過飽和率が60%未満（より好ましくは30～55%）になった時点で冷却速度を必要に応じて1～10℃/hにする。冷却速度が変化する前後は、スムーズな冷却カーブになるようにして調整してもよい。最終冷却温度は原料脂肪酸と必要とされる品質によって決定される。例えば大豆脂肪酸を原料とした場合-5～0℃が好ましい。また、濾過効率の良い大きな結晶を生成し微細結晶の生成を抑制させる点から冷却の間、攪拌するのが好ましく、攪拌速度は攪拌翼を10～200r/minで回転させるのがより好ましい。

【0018】

生成した結晶の分離法としては、濾過方式、遠心分離方式、沈降分離方式等が適用でき、回分式処理でも連続式処理でもよい。

【0019】

【実施例】

以下の実施例において、脂肪酸組成、飽和脂肪酸比率は、ガスクロマトグラフィーにより測定した。脂肪酸の透明融点は、基準油脂分析法（2.2.4.1-1996）により測定した。

【 0 0 2 0 】

〔原料脂肪酸の調製〕

表 1 に示す油脂を常法により加水分解し、原料脂肪酸を調製した。使用した脂肪酸の脂肪酸組成、飽和脂肪酸比率（質量％）、脂肪酸濃度を表 1 に示す。

【 0 0 2 1 】

【表1】

原料脂肪酸の分析値													
脂肪酸由来	原料飽和酸比率 (C12~22)質量%	12	14	16	18	18:1	18:2	18:3	20	20:1	22	22:1	脂肪酸濃度 (質量%)
大豆	15	0	0	10	4	23	54	8	1	0	0	0	92

【 0 0 2 2 】

〔脂肪酸の分別〕

得られた脂肪酸 1 kg に表 2 に示すポリグリセリン脂肪酸エステル（デカグリセリンエステル）2 g を加え、8 0 °C で均一に溶解する。次いで、5 0 rpm で攪拌しつつ、表 3 に示す条件で冷却した。冷却途中の 2 0 °C ～ 1 5 °C は過飽和率が 6 0 % 以上である。次いで、ナイロン製濾布 NY1260NLK（三菱化工機（株））（濾過面積 3 9 cm²）を用い 0 . 0 3 MPa で加圧濾過して液体部（不飽和脂肪酸）と固体部（結晶部；飽和脂肪酸）に分別した。5 0 0 mL の濾液を得るために必要な濾過時間、液体部の融点、液体部収率及び液体部と固体部の脂肪酸組成（C 1 2 ～ C 2 2 飽和脂肪酸の比率）を測定した結果を表 4 に示す。

【 0 0 2 3 】

【表2】

ポリグリセリン脂肪酸エステルの物性値												
		ポリグリセリン脂肪酸エステル(添加剤)										
		脂肪酸組成[質量%]										
PGE No		12	14	16	18	18 : 1	18 : 2	20	22	AV	OHV	透明融点 [℃]
										[mg-KOH/g]		
PGE1		20	5	25	30	20	0	0	0	6	48	37

【0024】

【表 3】

分別条件					
分別条件 No.	温度範囲[°C] 冷却速度[°C/h]	温度範囲[°C] 冷却速度[°C/h]	温度範囲[°C] 冷却速度[°C/h]	最終温度[°C] 保持時間[h]	冷却時間 [h]
1	80→20[°C] 10[°C/h]	20→-3[°C] 4[°C/h]		-3[°C] 1[h]	12.8
2	80→20[°C] 10[°C/h]	20→15[°C] 2[°C/h]	15→-3[°C] 4[°C/h]	-3[°C] 1[h]	14.0
3	80→20[°C] 10[°C/h]	20→15[°C] 4[°C/h]	15→-3[°C] 6[°C/h]	-3[°C] 1[h]	11.3
4	80→15[°C] 10[°C/h]	15→-3[°C] 4[°C/h]		-3[°C] 1[h]	12.0
5	80→-3[°C] 10[°C/h]			-3[°C] 1[h]	9.3
6	80→-3[°C] 3[°C/h]			-3[°C] 1[h]	28.7

【0025】

【表4】

分別結果	分別条件No	濾過時間 [min]	液体部		固体部
			飽和脂肪酸 (C14~22)質量%	透明融点 [℃]	収率 [質量%]
	1	1	4	-1	78
	2	1	4	-1	79
	3	2	4	-1	78
	4	60以上	—	—	3
	5	60以上	—	—	2
	6	2	4	-1	74
					55

【0026】

表3から明らかなように、冷却操作を、過飽和率が60%以上では冷却速度を4℃/h以下であり、かつ冷却速度を途中で変化させた場合は、飽和脂肪酸の結晶が大きく成長し、微細結晶の生成を抑制するため短時間にかつ高収率で飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸が自然分別できることがわかる。これに対し、冷却速度が速すぎると濾過効率が低下するため好ましくなく、遅すぎる場合には、サイクルタイムが長くなり経済性が低下するため好ましくない。すなわち、分別前までの冷却工程を20時間以内で終了するように条件設定することが好ましい。

【0027】

【発明の効果】

本発明によれば、原料脂肪酸中の飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸とを、容易にかつ効率良く自然分別することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 原料脂肪酸類にポリグリセリン脂肪酸エステルを添加混合し、冷却することにより結晶を析出させて、飽和脂肪酸類と不飽和脂肪酸類を分別する方法であって、冷却操作を、過飽和率が60%以上では冷却速度を4℃/h以下で行い、当該冷却速度を冷却の途中で変化させて行う飽和脂肪酸類と不飽和脂肪酸類の製造法。

【効果】 本発明によれば、原料脂肪酸中の飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸とを、容易にかつ効率良く自然分別することができる。

【選択図】 なし

特2002-205200

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-205200
受付番号	50201030923
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年 7月16日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成14年 7月15日

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000918]

1. 変更年月日 1990年 8月24日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

氏 名 花王株式会社